云 南 植 物 研 究 3(2)：185—188，1981
Acta Botanica Yunnanica

丽江紫堇的生物碱成份

罗士德

（中国科学院昆明植物研究所）

从丽江紫堇 Corydalis delavayi Franch。分离到五种生物碱，经鉴定为普洛托品、克里考芬、柯里诺林和右旋乙酰柯里诺林〔(+)acetylcorynoline〕，后者是植物中首次发现。

丽江紫堇 Corydalis delavayi Franch. 产于云南丽江县玉龙山，其化学成份尚无报道。我们研究了它的生物碱成份，从中得到五个单体。三个为已知生物碱普洛托品 protopine，克里考芬 corycavine，柯里诺林 corynoline，第四个为右旋乙酰柯里诺林（+）acetylcorynoline，其消旋体已在植物中发现[1]，本次分得的右旋体是在植物中首次发现的。

右旋乙酰柯里诺林为无色针状结晶，熔点122—124°C，$[\alpha]_D^{15}+74$（甲醇，C=1.0），根据元素分析和质谱分子离子峰其分子式$C_{23}H_{23}O_6N$，与Mayer 试剂呈正反应。其紫外和红外光谱类似于氢化苯骈菲里啶型〔Benzo(c) phenanthridine〕异喹啉生物碱。根据质谱m/e：190碎片离子峰有异啉喹环的存在[2]。红外光谱在1620，1500cm^{-1}处有吸收峰示有芳环，核磁共振谱 δ6.52，6.94（各1H、单峰，对位取代芳质子），δ6.63—7.04（2H，ABq，J=10，邻位芳环质子）示有两个芳环，δ5.92（4H，单峰）和红外光谱1030，938cm^{-1}示有两个次甲二氧基，质谱(m/e)190证实其中之一联结于异喹啉环[2]。另一个则联结于第二个芳环。红外光谱1732，1250cm^{-1}(酯)，及^{1}H NMR δ1.86(3H，单峰)，加上质谱基峰(m/e)：349(M^+-59-1)证明乙酰酯基（CH_3COO—）的存在。综合以上分析初步确定分子为六环氢化苯骈菲里啶型生物碱骨架并具有一个乙酰酯基。为确定取代位置，在碱性环境中水解这个生物碱，得到的产物纯化后其 Rf 值和^{1}H NMR 谱与柯里诺林重合，由此证实骨架和乙酰酯基联结在C_{11}位。

日本野中源一郎等1973年从 Corydalis incisa 中提到一个成份[1、3]，也是柯里诺林C_{11}乙酸酯，但$[\alpha]_D 0°$，mp 158—159°C与本碱不同，而两者的紫外光谱和核磁共振谱一致。最近柯里诺林外消旋体已择分成功，证明柯里诺林是外消旋化合物[4]这里得到的则是右旋乙酰柯里诺林。分子结构如图Ⅰ。

实　验

文中化合物熔点用Kofler 显微熔点仪测定，未经校正。红外光谱用 IR-450型 仪，KBr压片。核磁共振谱用WH-90型仪，TMS为内标。

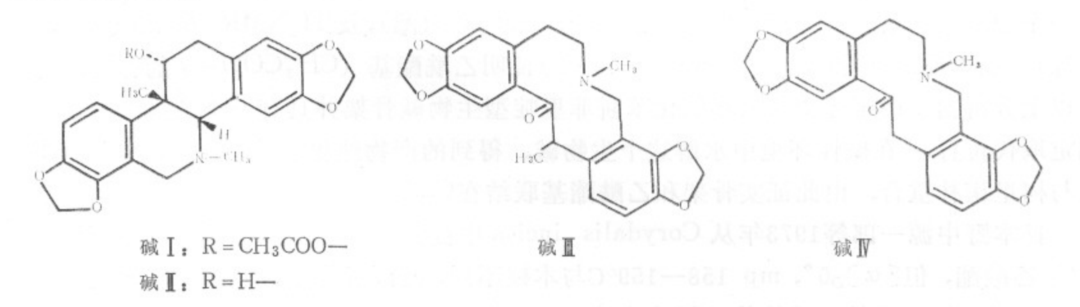
提取和分离：

提取：丽江紫堇干草2.8公斤用苯热回流提取三次，提取液抽干成浸膏状，用5%盐酸溶出总碱。酸液用氯仿萃取，萃取液碱化后水洗三次，用无水硫酸钠脱水、浓缩得组分A 6克。剩余酸液以氨水碱化、用氯仿提取生物碱，氯仿溶液经水洗、脱水及浓缩得组分B 13克。

组分A的分离：A以1：50倍氧化铝柱层析分离。洗脱剂氯仿，每份收集100毫升。从第三份中析出结晶，经甲醇重结晶后得到碱Ⅰ100毫克。12—17份中得到碱Ⅱ20毫克，从19—20份得到的固体，甲醇重结晶后得到碱Ⅲ100毫克。

组分B的分离：组分B用500毫升乙醚分5次回流溶解，可溶部分浓缩至100毫升，放置沉出固体物，固体物经丙酮重结晶得到碱Ⅳ 1克。乙醚不溶物10克以1：50倍氧化铝柱层析，洗脱剂用乙醚，每份100毫升，从第四、第五组份中结出棱状结晶为碱Ⅲ100毫克，它的母液经硅胶柱层析，甲醇洗脱，得到碱Ⅴ30毫克。

碱Ⅰ(+)acetylcorynoline：无色针状结晶，熔点122—124°C，易溶于甲醇、氯仿，不溶于水。$[\alpha]_D^{15}+74$（甲醇，(C=1.0)。紫外光谱$\lambda_{max}^{CHCl_3}$ nm：244.5，290。红外光谱$\nu_{max}^{KBr}cm^{-1}$2870，1732、1620，1500，1482，1370，1250，1030，938，856，800。〔分析〕$C_{23}H_{23}O_6N$计算值：C，67.48；H，5.62；N，3.42。实测值：C，66.92；H，5.58；N，3.44。核磁共振谱δ值（$CDCl_3$）：1.27（3H，单峰，$CH_3C\equiv$），1.86 3H，单峰，CH_3COO-），2.48（3H，$CH_3N<$），2.92（2H，多重峰，Ar-CH_2-CH<），3.51（1H，单峰 >CH—N<），3.53，3.89（（2H，ABq，J＝16Hz，Ar—CH_2—N<），5.22（1H，三重峰，J＝6 Hz，AcO—CH<），5.92（4H，单峰，—O CH_2O—×2），6.52，6.94（各1H，单峰，芳质子），6.63—7.04（2H，ABq，J＝10H_2，芳质子）。质谱(m/e)：409（M^+），349（基峰），334，318，202，190，176，163，43。



碱Ⅰ：R＝CH_3COO— 碱Ⅲ 碱Ⅳ
碱Ⅱ：R＝H—

碱Ⅰ的水解：碱Ⅰ10毫克用1%KOH甲醇液溶解，水浴回流加热40分钟，用3：1己烷-乙酸乙酯抽提出，蒸干。产物的R_f值和核磁共振谱与柯里诺林一致。

碱Ⅱcorynoline：无色棱柱状结晶，熔点221—223°C（甲醇）。$C_{21}H_{21}O_5N$，质谱(m/e)：367(M^+)。紫外光谱λ_{max}^{EtoH} nm：238,289。红外光谱$\nu_{max}^{KBr}cm^{-1}$：3240，1600，1500，1058，930,800。核磁共振谱δ值：1.15（3H，单峰，$CH_3C\equiv$），2.22（3H，单峰，CH_3—N<），3.14(2H，两重峰，Ar—CH_2—C≡)，3.31(1H，单峰，Ar—C—N<)，

3.45, 4.062(2H, ABq, J =15Hz, Ar—CH_2—N<), 5.95(4H, 单峰, —O—CH_2—O×2), 6.65—6.98(4H, 芳质子), 3.98(1H, 宽单峰-C(O)HCH_2-)。

碱Ⅲ corycavine：无色棱状结晶，熔点221—222°C(甲醇)。$C_{21}H_{21}O_5N$，质谱(m/e)：367 (M^+)。紫外光谱$\lambda_{max}^{CHCl_3}$ nm：244、289。红外光谱$\nu_{max}^{KBr}cm^{-1}$：2840, 1665, 1615, 1500, 1362, 1234, 1046, 938, 860, 750。核磁共振谱δ值：1.35 (3H, 两重峰, CH_3—CH<), 1.82(3H, 单峰, CH_3—N<), 2.28—3.47(4H, 多重峰, —CH_2—CH_2—), 3.49, 3.84, (2H, ABq, J =14Hz, Ar-CH_2-N<), 4.24 (1H, 四重峰, J = 7 H_z, CH_3—CH<), 5.94 (4H, 单峰, —OCH_2O—×2), 6.66、6.98 (各1H, 单峰, 芳质子), 6.80、6.82 (2H, ABq, J = 7 H_z, 芳质子)。

碱Ⅳ protopine：白色半球状结晶，溶点202—204°C (丙酮)。$C_{20}H_{19}O_5N$，质谱m/e353 (M^+)。紫外光谱 $\lambda_{max}^{CHCl_3}$ nm：244, 291。红外光谱$\nu_{max}^{KBr}cm^{-1}$：2880, 1675, 1614, 1490, 1370, 1260, 1033, 931, 798。核磁共振谱δ值：1.92 (3H, 单峰, CH_3—N<), 2.53 (2H, 多重峰, >N—)CH_2—C≡, 2.89 (2H, 多重峰, Ar—CH_2—C≡), 3.57 (2H, 单峰, Ar—CH_2—N<), 3.78 (2H, 单峰, —CO—CH_2—Ar), 5.92 (2H, 单峰, -OCH_2O-), 5.95 (2H, 单峰, -OCH_2O-), 6.64—6.90 (4H, 芳质子)。

碱Ⅴ：无色针状结晶，熔点210—212°C、$C_{24}H_{25}O_6N$。紫外光谱$\lambda_{max}^{CHCl_3}$ nm：241.5, 290。红外光谱$\nu_{max}^{KBr}cm^{-1}$：3450, 2870, 1712, 1620, 1500, 1483, 1460, 1360, 1348, 1270, 1230, 1040, 938, 850, 810, 735。核磁共振谱δ值：1.13 (3H, 单峰), 2.07 3H, 单峰), 2.30 (3H, 单峰), 2.60—3.33 (4H, 多重峰), 3.72 (1H, 单峰), 3.95 (1H, 单峰), 4.85 (1H, 四重峰), 5.95 (4H, 单峰), 6.61—7.00 (4H, 芳质子), 质谱m/e：423 (M^+), 405, 366 (基峰), 350, 202, 189, 58, 43。

注：蒙日本九州大学野中源一郎教授寄赠消旋乙酰柯里诺林之^{1}H NMR图谱，特以致谢。

参 考 文 献

〔1〕 野中源一郎，岡部光，1973：药学杂志93：87。

〔2〕 Т. Иргашев, И. А. Исраилов, М. С. Юнусов СЮ. Юнусов, 1978：Химия Грироднных Соединений 4：536.

〔3〕 Genichiro Nonaka and Itsuo Nishioka, 1975：Chem Pharm Bull 23 521.

〔4〕 N. Takao, M. Kamigauchi and K. Iwasa, K. Tomita, T. Fujiwara and A. Wakahara. 1979：Tetrahedron 35, 1099—1107.

ALKALOIDS OF CORYDALIS DELAVAYI FRANCH

Luo Shi-de

(*Kunming Institute of Botany, Academia Sinica*)

ABSTRACT

This paper has described the isolation of five alkaloids from *Corydalis delavayi* Franch. On the basis of spectroscopic analysis (IR. UV. MS. ^{1}HNMR) and the physico-chemical constants four alkaloids were identified as protopine, corycavine, corynoline and the new natural alkaloid, (+)acetylcorynoline.